Ueber Cholin, Homocholin und verwandte Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Alfred Seeberg
aus Riga (Russland)

ACAD. IUGILBAT RIRL.

Marburg
R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber Karl Gleiser)
1912.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556035_0049

Vorbemerkung.

Auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geh. Reg. Rat Prof. Dr. E. Schmidt suchte ich einesteils die Arbeiten einiger seiner Schüler und anderer Autoren, die sich auf das Isocholin und Homocholin erstrecken, fortzusetzen, andernteils war ich bestrebt die Bildungsweise und die chemischen Eigenschaften einiger dem Cholin und Neurin analoger Basen, nämlich des Pyridinneurins und -cholins eingehender zu studieren. Da ein Teil der genannten Körper als Pflanzenbasen und als Zersetzungsprodukte der Eiweisskörper im tierischen Organismus auftritt, so ist die Ermittelung der Konstitution derselben auch im Hinblick auf ihre physiologische Wirkung von Interesse.

Bei dem Darstellungsversuch des Isocholins liess ich mich von den Untersuchungen, die Zinnius darüber angestellt hat, leiten, wie aus nachstehendem zu ersehen sein wird. Es ist mir dabei nicht gelungen das Isocholin selbst darzustellen, sondern nur das zugehörige Trimethylaminaethylidenbromid.

Beim Homocholin war es von besonderem Interesse einige Isomere desselben zu erhalten und in der Konstitution genau zu ermitteln, weil die Untersuchungen, die bis jetzt darüber angestellt worden sind, in ihren Ergebnissen sich oft widersprechen und so manches unaufgeklärt lassen.

Was die Pyridinneurin- und Pyridincholinbasen anbetrifft, so bestand zwischen ihnen und dem Cholin und Neurin in der Bildungsweise insofern ein Widerspruch, als es bis jetzt nicht gelungen war, erstere auf dem Wege der Addition von Pyridin und Aethylenbromid und nachfolgenden, geeigneten Operationen, zu erhalten.

Dieser Widerspruch ist durch meine Untersuchung beseitigt worden. Gleichzeitig sind die genannten Basen als Doppelsalze genauer gekennzeichnet worden, als es bis jetzt der Fall war.

Ueber Monopyridinaethylenbromid.

Nach den Erfahrungen, die man bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Trimethylamin gemacht hat, wie aus den Versuchen von A. W. Hoffmann,[1]) J. Bode[2]) und P. Kleine[3]) hervorgeht, erhält man je nach den Versuchsbedingungen und dem Mengenverhältnis der in Addition tretenden Substanzen das Trimethylaminaethylenbromid oder das Hexamethylaethylendiaminbromid. Es treten also vom Aethylenbromid je ein Molekül mit einem oder zwei Molekülen Trimethylamin in Reaktion.

Durch Behandeln des Trimethylaminaethylenbromids mit Silbernitratlösung gelangt man zum Cholin und mit feuchtem Silberoxyd zum Neurin. Ersetzt man nun im Trimethylaminaethylenbromid Trimethyl durch Pyridin, so erhält man theoretisch betrachtet das Pyridinaethylenbromid

$$\begin{array}{l} N(CH_3)_3Br \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Br \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} NC_5H_5Br \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Br \end{array}$$

Letzteres ist eine Verbindung von der ein dem Trimethylaminaethylenbromid analoges Verhalten zu erwarten wäre. Man müsste auch hier durch Behandeln des Pyridinaethylenbromids mit Silbernitratlösung das Pyridincholin und mit feuchtem Silberoxyd das entsprechende Pyridinneurin erhalten.

---

1) Chem. Centralblatt 1858, 913.
2) Liebigs Annalen Bd. 267, S. 268.
3) Inaug. Dissert. Marburg 1893.

Das Pyridinaethylenbromid ist faktisch noch nicht dargestellt worden und daher nicht bekannt.

Es sind aber von F. Coppola [1]) das Pyridincholin, das Pyridinaethylenjodid und Pyridinneurin dargestellt und zum Teil charakterisiert worden, Verbindungen, die eine Analogie mit den korrespondierenden Additionsprodukten des Trimethylamins aufweisen.

F. Coppola stellte das Cholin in der Weise dar, dass er Pyridin mit einer molekularen Menge Glycolhydrochlorid in einem verschlossenen Rohr erhitzte. Dabei erhielt er als Additionsprodukt das Pyridincholinchlorid als hygroskopische, kristallinische Masse. Aus der konz. wässerigen Lösung der letzteren wurde analog der Synthese des Neurins nach Baeyer [2]) durch Einwirkung von Jodwasserstoff zunächst das Pyridinaethylenjodid und daraus durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd das Pyridinneurin gebildet. Platinate und Aurate, die aus den Reaktionsprodukten hergestellt und analysiert wurden, bestätigten das Vorhandensein von Pyridincholin und -neurin. Ebenfalls hat E. Roithner [3]) das Pyridincholin dargestellt, indem er das Pyridin mit Aethylenchlorhydrin in molekularem Verhältnis zusammenbrachte und ungefähr 12 Stunden auf den Siedepunkt des Chlorhydrins erhitzte. Der Röhreninhalt erstarrte dann beim Erkalten zu schönen Krystallen, die ein gut krystallisiertes Platindoppelsalz vom Schmelzpunkt 175° lieferten.

Des Verfahrens von E. Roithner bediente sich dann später F. M. Litterscheid,[4]) um ebenfalls Pyridincholin zu gewinnen.

Das Platinsalz des Pyridincholin wurde von ihm in Gestalt kleiner, braungelber Tafeln, bei langsamer Verdunstung in gut ausgebildeten, grossen, durchsichtigen, rotbraunen Tafeln

1) Gazzetta Chimica 1885, Bd: XV, S. 133.
2) Annal. der Chemie u. Pharm. CXL, S. 306.
3) Monatshefte f. Chemie, XV, 668.
4) Archiv d. Pharm. 1902 S. 78.

gewonnen. Der Schmelzpunkt dieses Platinats lag bei 179°. Eine hiervon ausgeführte Platinbestimmung ergab einen Wert, der mit der berechneten Formel für das Pyridincholinplatindoppelsalz = $[G_5H_5NCl \cdot C_2H_4OH]_2PtCl_4$ im Einklang stand.

Da die Untersuchungen von F. Coppola, Litterscheid und Roithner, die schon in der Konstitution begründete und zwischen den Trimethylamin- und den entsprechenden Pyridin-Additionsprodukten obwaltende Analogie bestätigen, war es merkwürdig und unverständlich, dass die Addition von Pyridin und Aethylenbromid hierbei eine Ausnahme bildet.

Die Additionsversuche des Pyridins und Aethylenbromids, die zuerst von Davidson[1]) und später durch Baer und Prescott[2]) zur Ausführung gelangt sind, haben stets nur das Dipyridinaethylenbromid dabei ergeben, während die gleichzeitige Bildung des Monopyridinaethylenbromids bestritten wird.

Die Untersuchungen von Davidson sind fragmentarisch; aus denselben geht nur hervor, dass beim Erhitzen von Pyridin mit Aethylenbromid und $^1/_5$ Vol. Alkohol auf 100° Dipyridinaethylenbromid = $(NC_5H_5)_2C_2H_2Br_2$ in Form von seideglänzenden Tafeln gebildet wird. Das Dipyridinaethylenbromid wurde durch Umsetzen mit Silberchlorid in die entsprechende Chlorverbindung übergeführt und von ihm analysiert. Das Chlorid wurde ins Platinat verwandelt. Dasselbe war in Wasser und in Alkohol unlöslich, in siedender konz. Salzsäure nur wenig löslich, aus dieser scheidet sich beim Abkühlen derselben das Platinat in kleinen Tafeln von folgender Zusammensetzung aus: $(NC_5H_5)_2C_2H_4Cl_2 \cdot 2\,PtCl_4$. Auch Baer und Prescott sind beim Erhitzen von Pyridin und Aethylenbromid im Rohre nur zu einem Dipyridinaethylenbromid gelangt, welches in farblosen Platten vom Schmelzpunkt 295° krystallisierte.

---

1) Anal. d. Chemie 121, 254.

2) Chem. pharm. Centralblatt 1897 I, S. 241. Jahresberichte der Chemie f. 1896 III, S. 1758.

In Erwägung dieser spärlichen Angaben, hielt ich es für angebracht die Addition von Pyridin und Aethylenbromid einer nochmaligen, eingehenderen Untersuchung zu unterziehen.

Es wurden 20 gr Pyridin mit 50 gr Aethylenbromid, annähernd entsprechend einem molekularen Verhältnis, zusammengebracht und das Gemisch auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung 3 Stunden lang erhitzt.

Es resultierte hierbei eine blassgelbe, krystallinische Masse, welche in der Kälte mit Alkohol ausgezogen und vom ungelösten Teil abfiltriert wurde. Der Rückstand liess sich aus heissem 96% Alkohol umkrystallisieren und lieferte abgeplattete, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 287° (Baer und Prescott fanden hierfür 295°). Eine Brombestimmung von diesen Nadeln lieferte folgende Daten:

0,4855 g gaben 0,5298 g AgBr = 0,2254 g = 46,44% Br

Berechnet für:	Gefunden:
$(NC_5H_5)_2C_2H_4Br_2$	
Br 46,23	46,44

Einen Teil des bei 287° schmelzenden Salzes löste ich zur weiteren Charakterisierung in wenig Wasser, worin es sich leicht löste, setzte es mit Chlorsilber um und stellte aus dem Filtrat davon Platin- und Golddoppelsalze dar.

Platindoppelsalz: Auf Zusatz von Platinchlorid fiel ein blass-gelbroter Niederschlag aus; derselbe war in Wasser unlöslich und konnte nur in heisser, verdünnter Salzsäure in kleinen Mengen gelöst werden, woraus sich beim Abkühlen ein feinkrystallinischer Niederschlag ausschied. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 220°—221°. Die Analyse hiervon gab folgende Daten:

0,2101 g des getrockneten Salzes gaben 0,0687 g = 32,70% Pt

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_5H_5N)_2C_2H_4Cl_2 . PtCl_4$	
Pt 32,82	32,70%

Aus einem Teil des Platinsalzes wurde das Platin mittels Schwefelwasserstoff und nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs aus dem Filtrat das Goldsalz gefällt.

Golddoppelsalz: Auf Zusatz von Goldchlorid fiel direkt ein gelber Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, blätterförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 286—287° lieferte; dieselben waren in Wasser schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol. Die Analyse ergab:

0,2755 g der getrockneten Substanz gaben 0,1251 g = 45,41 % Au

Berechnet für:	Gefunden:
$(NC_5H_5)_2C_2H_4Cl_2 \cdot 2\,AuCl_3$	
Au 45,65	45,41

Schon aus diesen Analysenresultaten ist zu ersehen, dass unter obigen Bedingungen entprechend den Angaben von Davidson einerseits und von Baer und Prescott andererseits das Dipyridinäthylenbromid gebildet worden ist. Dieses wird aber noch durch einige weitere Untersuchungen bestätigt. Zu einem Teil des Dipyridinäthylenchlorids setzte ich verdünnte Quecksilberchloridlösung und erhielt hierbei einen weissen, nahezu amorphen Niederschlag, der in Wasser unlöslich war, sich aber bequem in warmer verdünnter Salz- oder Salpetersäure auflöste. Von dem direkt ausgeschiedenen Quecksilberdoppelsalz, das bei 256° schmolz, wurde eine Quecksilber- und eine Chlorbestimmung ausgeführt. Die Analyseresultate sind dabei folgende:

0,283 g des getrockneten Salzes gaben 0,1664 g HgS = 0,1434 g = 50,67 % Hg

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_5H_5N)_2C_2H_4Cl_2 \cdot 2\,HgCl_2$	
Hg 50,08	50.67

0,3206 g des Salzes gaben 0,3492 g AgCl = 0,08634 g = 26,94 % Cl

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_5H_5N)_2C_2H_4Cl_2 \cdot 2\,HgCl_2$	
Cl 26,63	26,94

In wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöst schied sich, unter Zusatz von Quecksilberchloridlösung, beim Abkühlen und Ver-

dunsten ein fein krystallinisches Pulver aus, das bei 258 – 260° schmolz. Unter gleichen Bedingungen umkrystallisiert, blieb der Schmelzpunkt desselben konstant. Von diesem Salz wurde eine Quecksilber- und eine Chlorbestimmung ausgeführt, mit folgendem Ergebnis:

0,3824 g der getrockneten Substanz gaben 0,2670 g HgS = 60,17 % Hg

Berechnet für:	Gefunden:
$(NC_5H_5)_2C_2H_4Cl_2 \cdot 4\,HgCl_2$	
Hg 59,70	60,17

Aus dem Filtrat hiervon wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt. Dieselbe ergab:

0,4011 g AgCl = 0,09917 g = 25,93 % Cl

Berechnet für:	Gefunden:
$(NC_5H_5)_2C_2H_4Cl_2 \cdot 4\,HgCl_2$	
Cl 26,44	25,93

Schliesslich sei noch erwähnt, dass aus dem Dipyridinaethylenchlorid-Quecksilbersalz, nach dem Entfernen des Quecksilbers mittels Schwefelwasserstoff, ein Pikrat hergestellt worden ist.

Pikrat. Auf Zusatz von einer wässerigen Pikrinsäurelösung zum Filtrat des Schwefelquecksilbers fiel ein gelber, fein krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser schwer löslich war und bei 255—256° schmolz.

Der in kaltem, absoluten Alkohol lösliche Teil des festen Additionsproduktes, das aus Pyridin und Aethylenbromid gewonnen war, wurde behufs weiterer Prüfung auf ein kleines Volumen eingedunstet. Einen Teil dieser eingedunsteten, alkoholischen Flüssigkeit setzte ich in den Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkalk. Selbst nach mehrwöchigem Stehen darin krystallisierte jedoch nichts aus, sondern es hinterblieb ein bräunliches, zähflüssiges Liquidum. Letzteres wurde in Wasser aufgenommen, mit Silberchlorid umgesetzt und aus dem Filtrat von gebildetem Silberbromid ein Platin- und Golddoppelsalz hergestelt.

Platindoppelsalz: Auf Zusatz von Platinchlorid fiel direkt ein orangeroter Niederschlag aus, der in heissem Wasser löslich war und daraus nach dem Erkalten in langen, orangeroten Nadeln auskrystallisierte. Der Schmelzpunkt dieser Nadeln lag bei 224—226°. Die hiervon ausgeführten Analysen lassen auf das Vorhandensein eines Monopyridinaethylenbromchlorids schliessen, wie aus nachstehenden Resultaten zu ersehen ist.

I. 0,2306 g des getrockneten Platinsalzes gaben 0,0578 g = 25,08% Pt
II. 0,2539 g des getrockneten Platinsalzes gaben 0,0642 g = 25,28% Pt

Berechnet für:	Gefunden:	
$[C_5H_5N \cdot C_2H_4BrCl]_2PtCl_4$	I.	II.
Pt 24.93	25,08	25,28

Golddoppelsalz: Auf Zusatz von Goldchlorid fiel direkt ein rötlich-gelber Niederschlag aus der zunächst amorph aussah, nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser fein krystallinisch sich abschied. Dies Goldsalz schmolz bei 138°. Die Analyse dieses Goldsalzes lässt ebenfalls auf das Vorhandensein eines Monopyridinaethylenbromchlorids schliessen.

I. 0,1800 g des getrockneten Goldsalzes gaben 0,0677 g = 37,64% Au
II. 0,2250 g des getrockneten Goldsalzes gaben 0,0840 g = 37,33% Au

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_5H_5N \cdot C_2H_4BrCl \cdot AuCl_3$	I.	II.
Au 37,48	37,64	37,33

Wie aus diesen Resultaten zu ersehen ist, hat sich bei der Addition des Pyridins mit Aethylenbromid nicht nur die Di-, sondern auch die Mono-Pyridinaethylenbromid-Verbindung gebildet. Beim Umsetzen des Letzeren mit Silberchlorid ist, aller Wahrscheinlichkeit nach, nur das am Stickstoffatom befindliche Brom durch Chlor ersetzt werden, das am Kohlenstoffatom gebundene dagegen ist unverändert geblieben.

Zur weiteren Charakterisierung und Bestimmung der Monpyridinverbindung wurde aus ihr noch das entsprechende Quecksilbersalz und Pikrat dargestellt.

Zu dem Zwecke versetzte ich die wässerige Lösung der Monopyridinverbindung mit einer verdünnten, wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid. Es fiel direkt ein weisser Niederschlag aus, der sich leicht in heissem Wasser löste und daraus beim Erkalten in farblosen, langen Nadeln auskrystallisierte.

Der Schmelzpunkt dieser Nadeln lag zunächst bei 112—113°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser und Zusatz von Quecksilberchloridlösung schmolzen die Nadeln bei 127—128°. Ausser in Wasser waren dieselben in Salzsäure löslich. Ihr Schmelzpunkt blieb nach dem Umkrystallisieren konstant. Eine Quecksilber- und Chlorbestimmung von diesem Salz ergab folgende Daten:

0,3835 g des Salzes gaben 0,2236 g $HgS = 50{,}24\,\%$ Hg

0,3835 g des Salzes gaben 0,4067 g $AgCl = 0{,}1006$ g $= 26{,}22\,\%$ Cl

Berechnet für: $C_5H_5NC_2H_4BrCl \cdot 2\,HgCl_2 \cdot HCl$	Gefunden:
Hg 49,95	50,24
Cl 26,57	26,22

Auch die Quecksilber- und Clorbestimmung bestätigen demnach die Anwesenheit von Monopyridinaethylenbromid.

Das aus der wässerigen Lösung des Monopyridinaethylenbromids, das durch Umsetzen des Monopyridinaethylenbromids mit Chlorsilber gewonnen war, mittels Pikrinsäure hergestellte Pikrat krystallisierte in schönen, gelben Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich waren und nach dem Erkalten wieder auskrystallisierten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 147°.

Nachdem nun die Existenz des Monopyridinaethylenbromids erwiesen war, suchte ich das entsprechende Pyridyl-Cholin überzuführen.

Gemäss der Bildungsweise des Cholins aus dem Trimethylaminaethylenbromid versetzte ich einen Teil der wässerigen Lösung des Monopyridinaethylenbromchlorids mit Silbernitratlösung und erhitzte das Gemisch eine Woche lang auf dem

Wasserbade, bis sich kein Bromsilber mehr ausschied. Vom ausgeschiedenen Bromsilber wurde abfiltriert, das überschüssige Silber mittels Salzsäure gefällt und aus dem Filtrat hiervon ein Gold-, Platin- und Quecksilberdoppelsalz hergestellt.

Golddoppelsalz. Auf Zusatz von Goldchlorid fiel ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem, wenig salzsäurehaltigem Wasser feine, goldglänzende Blättchen lieferte. Ihr Schmelzpunkt lag bei 114—115°. Die Analyse ergab:

0,240 g der im Exsiccator getrock. Substanz gaben 0,1020 g = 42,50% Au

Berechnet für:	Gefunden:
$NC_5H_5 \cdot C_2H_4OH \cdot AuCl_3$ | Cl	
Au 42,58	42,50

F. Coppola erhielt das Goldsalz des Pyridincholins in Gestallt eines gelben, amorphen Pulvers, das unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser und Alkohol war.

Platinsalz: Aus dem stark eingeengten Filtrat nach der Goldbestimmung fällte ich mit Platinchlorid das entsprechende Platindoppelsalz aus. Es schied sich dabei zunächst ein feines, rotgelbes Pulver aus, das jedoch nach dem Umkrystallisieren aus wenig heissem Wasser in gut ausgebildeten, rhombischen Tafeln auskrystallisierte. Dasselbe schmolz unter Zersetzung bei 179°. Die Analyse ergab:

0,173 g des geerockneten Salzes gaben 0,0512 g = 29.60% Pt

Berechnet für:	Gefunden:
$[NC_5H_5C_2H_4OH]_2PtCl_4$ | Cl	
Pt 29.71	29,60

Die Analyse weist auf das Vorhandensein von Pyridincholin hin. Diese Resultate stehen in vollständigem Einklang mit denjenigen von F. M. Litterscheid gefundenen. Das Platinsalz des Pyridincholins wurde von letzterem in Gestalt rotbrauner Tafeln isoliert, die bei 179° schmolzen. E. Roithner

fand den Schmelzpunkt für das Platinat des Pyridincholins bei 175°. Im Aussehen und Verhalten zeigt dieses Salz auch viel Übereinstimmung mit demjenigen, das von Coppola erhalten worden ist.

F. Coppola erhielt nämlich auf Zusatz von einer alkoholischen Platinchloridlösung zu einer alkoholischen Auflösung des Pyridincholinchlorids ein gelbes amorphes Pulver. Dasselbe war in Wasser leicht löslich, dagegen weniger löslich in heissem Alkohol, woraus es nach dem Erkalten in Rhomboëdern krystallisierte. Der Schmelzpunkt dieses Salzes ist nicht angegeben. Die Platinbestimmung desselben gab aber einen Wert, der mit der berechneten Formel für das Pyridincholinplatinchlorid im Einklang steht.

Quecksilbersalz: Aus einem Teil der wässerigen Lösung des Pyridil-Cholins fällte ich durch Zusatz einer Quecksilberchloridlösung das entsprechende Doppelsalz aus. Es schied sich direkt ein fein krystallinisches Pulver aus, das bei 190° schmolz und in heissem Wasser löslich war. Die Analyse lieferte:

0,3508 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2510 g HgS = 61,65 % Hg und 0,3620 g AgCl = 0,0895 g = 25,51 % Cl

Berechnet für: $ClNC_5H_5 . C_2H_4OH + 3\,HgCl_2$	Gefunden:
Hg 61,72	61,65
Cl 25,58	25,51

Nach dem Umkrystallisieren des Quecksilbersalzes aus heissem Wasser unter Zusatz von Quecksilberchloridlösung erhielt ich ein fein krystallinisches, weisses Pulver, das bei 188° schmolz. Eine hiervon ausgeführte Analyse gab:

0,3747 g des getrockneten Salzes gaben 0,2912 g HgS = 66,98 % Hg und 0,3899 g AgCl = 25,73 % Cl

Berechnet für: $ClNC_5H_5 \cdot C_2H_4OH + 6\,HgCl_2$	Gefunden:
Hg 67,23	66,98
Cl 25,82	25,73

Auf Grund dieser Analysen ist es wohl erwiesen, dass durch Kochen von Monopyridinaethylenbromchlorid auch das am Kohlenstoffatom befindliche Bromatom eliminiert, durch die Hydroxylgruppe ersetzt und so das Pyridyl-Cholin gebildet worden ist.

Um nun aus dem Monopyridinaethylenbromchlorid zu einem Pyridyl-Neurin zu gelangen, verfuhr ich analog der Darstellungsweise des Neurins aus Trimethylaminaethylenbromid. Das Neurinbromid wird aus dem Trimethylaminaethylenbromid dadurch gewonnen, dass man letzteres entweder mit Silberoxyd (nach Bode[1]) oder mit Kalilauge (nach Zinnius[2]) oder mit Barytwasser (siehe unten) behandelt. Dabei wird Bromwasserstoff abgespalten unter Bildung des Vinyl-Trimethylammoniumbromids oder Neurinbromids. Folgende Gleichung mag diesen Vorgang veranschaulichen:

$$\begin{array}{l} N(CH_3)_3C_2H_4Br + KOH = N(CH_3)_3C_2H_3 + KBr + H_2O \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \quad Br \qquad\quad (Ag(HO)) \; Br \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad (Ba(OH)_2) \end{array}$$

Zunächst versuchte ich das Monopyridinaethylenbromchlorid mit Kalilauge zu behandeln.

Obwohl ich den Versuch in der Kälte ausführte, zersetzte sich die Monpyridin-Verbindung unter Abscheidung einer braunen Masse. Aether- und Chloroformauszüge aus dem Reaktionsgemisch hinterliessen nach dem Verdunsten nur einzelne, formlose, bräunliche Partikelchen. Ein alkoholischer Auszug des Reaktionsgemisches wurde durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure sauer gemacht und in den Exsiccator über Schwefelsäure gesetzt, aber selbst nach längerem Aufbewahren darin krystallisierte nichts aus, sondern es hinterblieb lediglich eine ungeformte, bräunliche Masse.

1) Annalen d. Chemie, Bd. 267, S. 274
2) Inaug. Diss., Marburg 1910.

Nachdem dieser Versuch missglückt war, unterzog ich das Monopyridinaethylenbromchlorid der Einwirkung von Baryumhydroxyd. Zu diesem Behufe wurde Monopyridinaethylenbromchlorid mit überschüssigem Barytwasser unter Rückflusskühlung 3 Stunden lang gekocht und alsdann das Baryum mit Schwefelsäure entfernt. Das Filtrat hiervon wurde zunächst auf ein kleines Volumen eingedunstet, darauf mit Chlorsilber umgesetzt und vom gebildeten Bromsilber abfiltriert. In der Meinung, im Filtrat hiervon das Pyridyl-Neurin zu haben, stellte ich daraus das Golddoppelsalz her.

Golddoppelsalz: gelbes, fein krystallinisches Pulver, das in Wasser schwer löslich war und bei 134° schmolz.

Eine von diesem Salz ausgeführte Goldbestimmung ergab:

0,3830 g des getrockneten Salzes gaben 0,1511 g = 39,45% Au.

Berechnet für:	Gefunden:
1. $ClNC_5H_5 \cdot C_2H_3 \cdot AuCl_3$: Au 44,31	39,45
2. $ClNC_5H_5 \cdot C_2H_4Br \cdot AuCl_3$: Au 37,33.	—

Der gefundene Goldwert befindet sich mit keiner der berechneten Formeln im Einklang. Er steht zwischen dem Goldwerte für das Aurat des Neurinchlorids und demjenigen des Monopyridinäthylenbromchlorids, nähert sich aber mehr dem letzteren. Darnach schien es mir wahrscheinlich, dass das Barytwasser nicht vermocht hat das Pyridinäthylenbromchlorid in das Neurin vollständig überzuführen. Es ist vielleicht nur eine geringe Menge von Neurin hierbei gebildet worden, die sich dem Pyridinäthylenbromchlorid beigemengt und so das Analysenresultat beeinflusst hat. Diese Vermutung findet in dem Umstande eine Stütze, dass der Schmelzpunkt (134°) des analysierten Goldsalzes nur wenig von demjenigen des Ausgangsmaterials (138°) abweicht und die beiden Goldsalze im Aussehen und in der Löslichkeit gleichartig

sind. — Das Monopyridinäthylenbromchlorid ist also durch die Einwirkung des Barytwassers in der Hauptmenge unverändert geblieben und das gesuchte Pyridyl-Neurin hat sich auf diesem Wege nicht erhalten lassen.

Da es mir durch Behandeln des Monopyridinäthylenbromchlorids mit Barytwasser auch nicht geglückt war, das Pyridinneurin zu erhalten, so versuchte ich dies durch die Einwirkung des feuchten Silberoxyds auf die genannte Pyridin-Verbindung zu ermöglichen.

Nach mehrstündigem Behandeln einer wässerigen Lösung von Monopyridinäthylenbromchlorid mit feuchtem Silberoxyd in der Wärme, filtrierte ich vom ausgeschiedenen Bromsilber, sowie von dem nicht in Reaktion getretenen Silberoxyd ab und benutzte das Filtrat hiervon zur Darstellung von Gold- und Platindoppelsalzen.

Golddoppelsalz. Auf Zusatz von Goldchlorid fiel direkt ein goldglänzender, feinkrystallinischer Niederschlag aus vom Schmelzpunkt 180°. Derselbe zeigte auch nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser keine mit dem blossen Auge wahrnehmbare Krystallform. Die Analyse hiervon ergab:

0,2136 g des Salzes gaben 0,0950 g = 44,49 % Au.

Berechnet für: $ClNC_5H_5 \cdot C_2H_3 \cdot AuCl_3$:	Gefunden:
Au 44,31	44,49.

F. Coppola erhielt hierfür ein gelbes, amorphes Goldsalz, das unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser und in Alkohol war.

Platindoppelsalz. Zu einem Teil der wässerigen Lösung des salzsauren Neurins setzte ich Platinchlorid hinzu. Es fiel zunächst ein rotgelber Niederschlag aus, der aus heissem Wasser umkrystallisiert, schöne, orangerote Blättchen ergab. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 218°. Die Analyse hiervon lieferte:

0,224 g gaben 0,0708 g = 31,62 % Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[ClNC_5H_5 \cdot C_2H_3]_2PtCl_6$:	
Pt 31,34	31,62.

Die Daten der Analyse zeigen, dass unter obigen Bedingungen tatsächlich das Pyridylneurin gebildet worden ist.

Während also das von mir gewonnene Platindoppelsalz des Pyridinneurins in Gestalt von orangeroten Blättchen krystallisierte, erhielt Coppola für letztere Verbindung ein Platinat, das als rotgelbes, amorphes Pulver sich ausschied.

Ueber Homocholine.

Es ist vor einigen Jahren durch Kutscher[1]) im Liebigschen Fleischextrakt und später von Kutscher und Ackermann[2]) im Krabbenextrakt ein Körper gefunden und isoliert worden, der den Namen Neosin erhielt. Weitere Untersuchungen der genannten Autoren haben ergeben, dass das Neosin als ein Homocholin anzusprechen ist. Die chemische Konstitution desselben ist jedoch nicht ermittelt worden. Es ist diese Aufgabe insofern erschwert, als die isomeren Homocholine nicht genau bekannt sind. Liessen sich nämlich die isomeren Homocholine auf synthetischem Wege einwandsfrei darstellen, charakterisieren und der chemischen Konstitution nach ermitteln, so wäre man im Stande aus der Übereinstimmung des Neosins mit einem der isomeren Homocholine auf die Konstitution desselben zu schliessen.

Über die Synthese von Homocholinen sind bereits verschiedene Versuche angestellt. Diese Versuche sind jedoch zum Teil fragmentarischer Natur, so dass die Ergebnisse derselben bisweilen einander widersprechen. Vor allem fehlt für die Feststellung der Konstitution der betreffenden Homocholine fast gänzlich der Kontrollversuch durch die Oxydation.

Nur in allerjüngster Zeit ist erst eine Arbeit von E. Berlin veröffentlicht worden, die auch dieses letztere Verfahren zur Anwendung gebracht hat. Auf letztere Arbeit werde ich später noch zu sprechen kommen. —

1) Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel, 1905, Bd. X, S. 533.

2) Ebenda, 1907, Bd. XIV, S. 690.

Einer der ältesten Versuche, synthetisch zu einem Homocholin zu gelangen, ist wohl derjenige von H. F. Morley,[1]) welcher vom Glycerin ausging und dasselbe zunächst mit Natronlauge destillierte und das hierbei gewonnene Isopropylenglykol dann mit Chlorwasserstoff behandelte. Es resultierte daraus ein Isopropylenchlorhydrin vom Siedepunkt 127° bis 130°, das mit Trimethylamin addiert, ein Homocholinchlorid lieferte. Das Platinsalz davon liefert, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine, federartige Blättchen. Morley glaubte in dieser Verbindung das β_2-Homocholinchlorid vor sich gehabt zu haben, dem die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH \cdot N(CH_3)_3Cl \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

entsprechen würde. Einen Beweis dafür gibt er jedoch hier nicht. Auch ist das Platinat nicht weiter bestimmt und charakterisiert worden.

Hartmann[2]) ging von einem α-Dichlorhydrin aus, das er mit Trimethylamin zusammenbrachte. Er erhielt dabei unter anderem einen bereits von Niemilowicz als Sepinchlorid bezeichneten Körper, der ein Chlorderivat des Homocholinchlorids darstellt und durch die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2N(CH_3)_3Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

zum Ausdruck kommt. Von diesem Sepinchlorid ist dann ein gut krystallisierendes Goldsalz vom Schmelzpunkt 163° und ein Platinsalz, das bei 268° schmolz, hergestellt worden. Eine Identität des Sepinchlorids mit den Einwirkungsprodukten der unterchlorigen Säure auf Allyl-Trimethylammoniumchlorid

1) B. d. d. chem. Ges. 13, 1805.
2) Liebigs Annalen, Bd. 337, S. 107.

ist nur zum Teil zu verzeichnen (siehe unten). Der Versuch durch Eliminieren des Chloratoms und Ersatz desselben durch Wasserstoff zu dem entsprechenden Homocholin zu gelangen ist nicht ausgeführt. Über die Konstitution dieses Homocholins hätte kein Zweifel obwalten können, vorausgesetzt, dass alles bei den chemischen Vorgängen ohne Umlagerung verläuft.

L. Niemilowicz[1]) versuchte noch auf einem anderen Wege zu einem Homocholin, und zwar zu dem β^1-Homocholin zu gelangen, indem er $N(CH_3)_3$ auf Monochloraceton einwirken liess, wobei sich beide Körper unter Bildung von „Koprinchlorid“: $\underset{Cl}{CH_3COCH_2}\ N\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix}$ addierten.

Das Goldsalz davon bildet lichtgoldene Nadeln, nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure glänzende Prismen, die bei 139,5 schmolzen. Das Platinsalz krystallisiert in gelbroten Krystallnadeln. Der Reduktionsversuch, aus dem Koprinchlorid zu einem Homocholinchlorid zu gelangen, das statt der CO-gruppe die Gruppe CH(OH) enthält, verlief jedoch resultatlos. Zu ähnlichen negativen Resultaten wie Niemilowitcz gelangte auch Zinnius[2]) bei der Reduktion des Koprinchlorids.

Von besserem Erfolge war jedoch das Verfahren, welches im nachstehenden Abschnitt näher beschrieben werden soll, die Additionsprodukte des Allyl-Trimethylamins mit unterchloriger Säure einer Reduktion zu unterwerfen (siehe dort). Hierbei ist Zinnius aller Wahrscheinlichkeit nach, und wie sich später noch ergeben wird, zu einem β_1-Homocholinchlorid gelangt.

Partheil[3]) glaubte zu einem γ-Homocholin dadurch zu gelangen, dass er eine Lösung von Silbernitrat auf das durch

1) Monatshefte für Chemie Bd. 7 S. 241.
2) Inaugur. Dissert. Marburg 1910, S.
3) Liebigs Annalen, Bd. 268, S. 152.

Addition von Allyl-Trimethylammoniumjodid mit Jodwasserstoff entstandene Produkt reagieren liess. Das so gewonnene Homocholin wurde als Aurat und Platinat charakterisiert, sie schmolzen je bei 162° und 195°. Über die Konstitution lässt sich daraufhin jedoch nichts sagen. Der Beweis dafür müsste, wie später näher erörtert werden wird, auf einem ganz anderen Wege erbracht werden; nämlich entweder durch die Oxydation des von Partheil gewonnenen Homocholins oder durch Identifizierung des letzteren mit demjenigen durch die Synthese aus γ-Propylenchlorhydrin erhaltenen. Der Methode, die wir unseren Untersuchungen über die Konstitution des Homocholins zu Grunde zu legen bestrebt waren, nähern sich am meisten zwei Arbeiten, die erst in jüngster Zeit bekannt geworden sind, nämlich durch F. Malengreau und A. Lebailly[1] und durch E. Berlin.[2])

F. Malengreau und A. Lebailly suchten das γ-Homocholin aus Trimethylenmonochlorhydrin: $CH_2Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$, das sie mit Trimethylamin addierten, zu gewinnen. Das unter diesen Bedingungen gewonnene Goldsalz schmolz bei 183° (Korr.) und das in Nadeln krystallisierende Platinsalz bei 227—228° (Korr.), Daten, die die Partheilschen (siehe oben) zweifelhaft machen.

Um das β_1-Homocholin von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2N(CH_3)_3Cl \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

herzustellen, suchten Malengreau und Lebailly zunächst das Propylenchlorhydrin von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

1) Zeitschr. f. physiolog. Chemie 67, 35.
2) Inaug. Dissert. Marburg, 1911.

zu gewinnen. Dies erzielten sie nach der Methode von Oppenheim[1]) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Allylchlorid und nachfolgender Verseifung. Die Schwefelsäure lagert sich dabei an das Allylchlorid unter Auflösung der doppelten Bindung an und Bildung eines Schwefelsäurederivates des Propylchlorid. Durch das Wasser wird dies schwefelsaure Propylchloridderivat in Schwefersäure und Propylenchlorhydrin gespalten.

Das hierbei gewonnene Propylenchlorhydrin gab dann, mit Trimethylamin addiert, ein Homocholinchlorid, und zwar, wie diese Autoren annahmen, ein β_1-Homocholinchlorid. Folgende Gleichungen mögen den Reaktionsvorgang illustrieren:

1) CH_2Cl — CH — CH_2 $+ H_2SO_4 =$ CH_2Cl — $CH(HSO_4)$ — CH_3

2) CH_2Cl — $CH(HSO_4)$ — CH_3 $+ H_2O =$ CH_2Cl — $CH.OH$ — CH_3

3) CH_2Cl — $CH(OH)$ — CH_3 $+ N(CH_3)_3 =$ $CH_2N(CH_3)_3Cl$ — $CH(OH)$ — CH_3

Das Golddoppelsalz dieses Homocholins schmilzt bei 195°—196° (korr.). Das Platindoppelsalz kristallisierte in Oktaëdern und schmolz bei 248° (korr.). Ein direkter Beweis für die Konstitution dieser Homocholine ist von Malengreau und Lebailly nicht erbracht worden. Ob schon diese Synthese, welche unter Anwendung von Ausgangsmaterialien, die ihrer chemischen Konstitution nach bekannt sind, an sich sehr durchsichtig und plausibel ist, so könnte doch auch hier noch eine molekulare Umlagerung stattgefunden haben. Eine

1) A. Sgl. 6. 367.

Oxydation des fraglichen Homocholins wäre zur Kontrolle dieser angebracht gewesen.

E. Berlin stellte das γ-Homocholin ebenfalls aus Trimethylamin und Trimethylchlorhydrin dar. Das Aurat hiervon schmolz jedoch bei 193—194°; die Oxydation mittels Baryumpermanganat in schwefelsaurer Lösung lieferte das β-Homobetain. Hierdurch war ein entscheidender Beweis dafür erbracht, dass in dem bei 193—194° schmelzenden Salz tattatsächlich das γ-Homocholin vorlag.

Auch noch auf einem anderen Wege suchte E. Berlin zu dem γ-Homocholin zu gelangen, indem er nämlich β-Aminopropylalkohol methylierte:

Berlin erhielt jedoch hierbei zwei verschiedene Homocholine. Das Goldsalz des einen Homocholins schmolz bei 187°—190° und gab bei der Oxydation das β-Homobetain:

γ-Homocholin — β-Homobetain

Das Goldsalz des zweiten schmolz bei 163° und führte bei der Oxydation zum Betain:

β_1-Homocholin — Betain

Hieraus folgerte E. Berlin, dass das bei 163° schmelzende Goldsalz das β_1-Homocholin enthält. An der Richtigkeit

dieses Resultats ist wohl kaum zu zweifeln, obwohl die Oxydation durchaus nicht zum Betain zu führen brauchte, sondern zunächst das dem Homocholin entsprechende Keton hätte ergeben sollen, was bei dem von mir ausgeführten Versuchen tatsächlich auch der Fall war (siehe unten).

Im Widerspruch mit dem letzten Ergebnis von E. Berlin stehen die Angaben über das β_1-Homocholin, die von Malengreau und Lebailly gemacht worden sind, ersterer fand den Schmelzpunkt fürs β-Homocholin bei 163°, letztere beiden bei 195—196° (Korr.). Merkwürdig ist es, dass E. Berlin für das γ-Homocholin zwei verschiedene Aurate erhielt vom Schmelzpunkt 193—194° und 187—190°, ein Widerspruch, den E. Berlin nicht aufzuklären vermochte.

Was nun meine über Homocholine angestellten Untersuchungen anbetrifft, so bin ich zu Resultaten gekommen, die von denjenigen der oben zitierten Autoren abweichen. Ich will hier nur kurz angeben, dass ich besonders die beiden β_1 β_2 Verbindungen untersuchte und dabei zu folgenden Platinaten und Auraten derselben gelangte.

β_1-Homocholin der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2N(CH_3)_3OH \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

gab ein Platinsalz, das bei 255° schmolz und in orangeroten radial gruppierten Nadeln krystallisierte. Das Goldsalz hiervon schmolz bei 193° und krystallisierte in kleinen goldglänzenden Blättchen.

Für das β_2-Homocholin der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHN(CH_3)_3OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

ergab sich ein Platinsalz vom Schmelzpunkt 248°, das in regelrechten Oktaeder krystallisierte. Das Goldsalz war fein krystallinisch und schmolz bei 236°.

Das Platinat und Aurat des β_1-Homocholins stimmt in allem, d. h. in der empirischen Zusammensetzung, im Schmelzpunkt, in der Löslichkeit bis auf eine geringe Verschiedenheit im Äusseren, mit demjenigen, das ich bei der Reduktion des Monochloroxypropyl-Trimethylammoniumchlorids erhalten habe, überein. —

Ich werde nun die Beschreibung meiner experimentellen Versuche folgen lassen, um zum Schluss die Ergebnisse nochmal zu besprechen. —

Verhalten des Allyl-Trimethylammonchlorids gegen Chlorwasserstoff.

Schon von Partheil[1]) ist die im Titel angegebene Einwirkung eines Studiums unterzogen worden. Er erhielt dabei als Additionsprodukt ein Monochlorpropyl-Trimethylammoniumchlorid, das durch Kochen mit Silbernitrat in ein γ-Homocholin verwandelt worden war. Theoretisch möglich ist es jedoch, dass die doppelte Bindung der Allylgruppe im Allyl-Trimetylammoniumchlorid durch Anlagerung von Chlorwasserstoff gelöst wird unter Bildung zwei verschiedener Additionsprodukte der allgemeinen Formel $Cl \cdot N(CH_3)_3 \cdot C_3H_6Cl$.

I. $$\underset{\displaystyle Cl}{\overset{}{(CH_3)_3N}}—CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$$

γ-Monochlorpropyl-Trimethylammoniumchlorid.

II. $$\underset{\displaystyle Cl}{\overset{}{(CH_3)_3N}}—CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$$

β-Monochlorpropyl-Trimethylammoniumchlorid.

Es war meine Aufgabe die Einwirkung des Allyl-Trimethylammoniumchlorids auf Clorwasserstoff einer nochmaligen Untersuchung zu unterziehen, um zu ermitteln, ob

1) Annalen der Chemie Bd. 268, S. 189.

hierbei nicht vielleicht, wenn auch nur in geringen Mengen, die mit der von Partheil erhaltenen isomere Verbindung gebildet wird. Liesse sich dieselbe gewinnen, dann wäre es an sich nicht unwahrscheinlich, auch hier, durch Behandeln mit Silbernitrat die Chloratome durch die Hydroxylgruppen zu ersetzen und so zu einem β-Homocholin zu gelangen.

I. $(CH_3)_3N{-}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}OH$
$\quad |$
$\quad OH$

γ-Homocholin

II. $(CH_3)_3N{-}CH_2{\cdot}CH{\cdot}OH{\cdot}CH_3$
$\quad |$
$\quad OH$

β-Homocholin

Zunächst stellte ich nach den Angaben von Parteil[1]) das Allyl-Trimethylammoniumchlorid in der Weise dar, daß ich zu einer überschüssigen 33 $^0/_0$ alkoholischen Lösung von Trimethylamin-Allyljodid hinzutat. Die beiden Komponenten reagierten dabei heftig aufeinander ein unter starker Wärmeentwickelung. Nach mehrstündigem Aufbewahren des Gemisches in einer Druckflasche an einem kühlen Ort, scheidet sich ein gelblicher Niederschlag ab. Derselbe wurde von der dunkelrotgefärbten Mutterlauge abgesogen, mit Alkoholäther ausgewaschen und gesammelt in Form von weißen, hygroskopischen, prismatischen Kryställchen. Um letztere zu identifizieren, führte ich die wässerige Lösung eines kleinen Teils desselben nachzuvorigem Umsetzen mit Silberchlorid ins Platinsalz über. Ich erhielt so orangerote Oktaëder vom Schmelzpunkt 215^0, welche mit denen von Partheil für das Platinat des Allyl-Trimethylammoniumchlorid erhaltenen in jeder Beziehung identisch sind. Somit lag tatsächlich das Allyl-Trimethylammoniumchlorid vor. —

Gemäß den von Partheil[2]) gewählten Versuchsbedingungen wurde eine wässerige Lösung von Allyl-Trimethyl-

1) Annalen der Chemie Bd. 268 S. 154.
2) Annalen der Chemie Bd. 268 S. 189.

ammoniumjodid mit Chlorsilber umgesetzt, das Filtrat von dem hierbei gebildeten Jodsilber zur Trockne eingedampft, mit rauchender Salzsäure aufgenommen und in einem Bombenrohr mit Chlorwasserstoffgas bei 0° gesättigt. Das Rohr wurde alsdann zugeschmolzen und 12 Stunden lang bis auf 160—170° erhitzt. Das Reaktionsgemisch mußte zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft werden. Es resultierte ein zähflüssiges, etwas gebräuntes Liquidum, das trotz längeren Stehens im Exsikkator nicht krystallisierte. Deshalb wurde die Substanz in wenig Wasser aufgenommen und in das Platindoppelsalz verwandelt.

Platindoppelsalz, $[Cl \cdot N(CH_3)_3C_3H_6Cl]_2PtCl_4$.

Auf Zusatz von Platinchlorid fiel ein rotbrauner Niederschlag aus, welcher aus salzsäurehaltigem Wasser um krystallisiert kleine, rotbraune, blattförmige Krystalle vom Schmelzpunkt (238°—242°) ergab. Der Schmelzpunkt ist deshalb so unbestimmt angegeben, weil die Kristalle innerhalb von 4° sich zersetzen. Partheil gibt für diese Krystalle den Schmelzpunkt 238° an.

Eine hiervon ausgefühtte Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,390 g Substanz lieferten nach dem Trocknen bei 100° 0,112 g Pt.
II. 0,4176 g „ „ „ „ „ „ 100° 0,119 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:	
$[ClN(CH_3)_3C_3H_6Cl]_2PtCl_4$	I	II
Pt 28,58	28,72	28,64

Eine Chlor-Bestimmung.

0,4176 g Substanz ergaben 0,528 g AgCl = 31,26% Cl

Berechnet für:	Gefunden:
$[ClN(CH_3)_3C_3H_6Cl]_2PtCl_4$	
Cl 31,27	31,26

Golddoppelsalz, $ClN \cdot (CH_3)_3C_3H_6Cl \cdot AuCl_3$. —

Aus einem Teil das Platinsalzes wurde das Platin durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und aus dem Filtrat ein Golddoppelsalz hergestellt. Es resultierten nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser goldglänzende

Blättchen vom Schmelzpunkt 184—185°. Partheil fand den Schmelzpunkt hierfür bei 185°.

0,3056 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1287 g Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$ClN(CH_3)_3C_3H_6ClAuCl_3$	
Au 41,35	41,22

Aus der Mutterlauge des Platindoppelsalzes schieden sich einige andere Krystalle aus, von oktaëdrischer Form und orangeroter Farbe. Ihr Schmelzpunkt lag bei 215°.

0,1933 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0621 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[ClN(CH_3)_3C_3H_5]_2PtCl_4$	
Pt 31,02	30,80

Ein kleiner Teil des Allyl-Trimethylammoniumchlorids ist somit garnicht in Reaktion getreten, während der andere Teil bei der Addition ein Monochlorpropyl-Trimethylammoniumchlorid gegeben hat, das durch die nähere Charakterisierung (s. oben) als mit der von Partheil erhaltenen Verbindung als identisch sich erwiesen hat. Sie liesse sich als das γ-Monochlorpropyl.Trimethylammoniumchlorid bezeichnen, weil Partheil angibt daraus durch Behandeln mit Silbernitrat das γ-Homocholin erhalten zu haben. Das in goldgelben Tafeln krystallisierende Goldsalz des γ-Homocholins soll bei 163—164° geschmolzen haben. Das entsprechende isomere β-Monochlorpropyl-Trimethylammoniumchlorid wird bei der Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf Allyl-Trimethylammoniumchlorid nicht gebildet, sonst hätte sich dasselbe irgendwie, wenigstens als Zersetzungsprodukt bemerkbar gemacht, was es aber keineswegs tat. —

Über die Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs auf Monochloroxypropyl-Trimethylammoniumchlorid.

Da es mir durch die Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf Allyl-Trimethylammoniumchlorid nicht gelungen war das β-Monochlorpropyl-Trimethylammoniumchlorid zu erhalten, um

dann weiter zu einem β-Homocholin zu gelangen, versuchte ich auf einem anderen Wege letzteres zu erzielen.

Zinnius[1]) versuchte, fussend auf Vorstudien von Partheil,[2]) derartig zum Homocholin zu gelangen, dass er auf Allyl-Trimethylammoniumchlorid unterchlorige Säure einwirken liess und die so gewonnenen Additionsprodukte einer Reduktion unterzog. Es kommen bei der Addition des Allyl-Trimethylammoniumchlorids mit unterchloriger Säure zwei isomere Additionsprodukte in Betracht, je nach der Stellung der Hydroxylgruppe resp. des Chloratoms.

1. $ClN(CH_3)_3CH_2 \cdot CH = CH_2 + (HO)Cl = ClN(CH_3)_3CH_2CH(OH)CH_2Cl$-γ-Monochloroxypropyl-Trimethylammoniumchlorid.
2. $ClN(CH_3)_3CH_2 \cdot CH = CH_2 + (HO)Cl = ClN(CH_3)_3CH_2CHClCH_2(OH)$-β-Monochloroxypropyl-Trimethylammoniumchlorid.

Liesse sich das am Kohlenstoffatom gebundene Chloratom eliminieren und durch Wasserstoff ersetzen, so käme man hierbei zu zwei isomeren Homocholinchloriden:

1. $ClN(CH_3)_3CH_2CH(OH)CH_3$ = β-Homocholinchlorid.
2. $ClN(CH_3)_3CH_2CH_2 \cdot CH_2OH$ = γ-Homocholinchlorid.

Da die von Zinnius in dieser Richtung angestellten Versuche von eigenartigem Ergebnis sind und er zum Schluss nur zu einem der gesuchten isomeren Verbindungen gelangt ist, wie er annimmt zu dem dem β- oder iso-Homocholin, so war eine nochmalige Wiederholung dieser Versuche und eine Nachprüfung seiner Resultate sehr geboten, in der Hoffnung, die beiden isomeren Homocholine zu gewinnen und zu isolieren. — Zur Herstellung der zwei isomeren Monochloroxypropyl-Trimethylammoniumchloride liess ich auf eine konzentrierte wässerige Lösung von Allyl-Trimethylammoniumchlorid — das gemäss den Angaben von Zinnius bereitet worden war — unterchlorige Säure in der Kälte und Dunkelheit mehrere Tage lang einwirken. Die Lösung der unterchlorigen

1) Inaugural-Dissertation Marburg 1910 S. (44—57).
2) Annalen der Chemie, Bd. 268 S. 191—197.

Säure war in diesem Falle eine 5%ige. Aus dem so gewonnenen Reaktionsprodukt stellte ich — nach zuvorigem Hinausschaffen der nicht in Reaktion getretenen unterchlorigen Säure mittels Essigsäure und Kohlensäureanhydrid und Eindunsten der wässerigen Lösung auf ein kleines Volumen — durch Zusatz von Goldchlorid die entsprechenden Golddoppelsalze dar.

Golddoppelsalz: goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 166°. Partheil fand hierfür den Schmelzpunkt bei 162°, Zinnius bei 166°. Analysen hiervon ergaben:

I. 0,326 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,1316 = 40,29% Au
II. 0,2060 g „ „ 100° „ „ „ 0,0828 = 39,80% Au.

Berechnet für:	Gefunden:	
$ClN(CH_3)_3C_3H_5 \cdot HOCl \cdot AuCl_3$	I.	II.
Au 40,02	40,29	39,80.

Einen Teil des bei 166° schmelzenden Goldsalzes führte ich ins Platinsalz über.

Platindoppelsalz: Orangerote Krystallblättchen, die bei 242° schmolzen. [Zinnius fand dafür (244—246°), Partheil (234—235°)]. Davon ausgeführte Analysen gaben:

I. 0,1876 g des getrockneten Salzes gaben 0,0518 g = 27,07% Pt.
II. 0,2315 g „ „ „ „ 0,0636 g = 27,48% Pt.

Berechnet für:	Gefunden:	
$[ClN(CH_3)_3C_3H_5 \cdot HOCl]_2PtCl_4$	I.	II.
Pt 27,29	27,07	27,48

Aus den letzten Mutterlaugen des Goldsalzes vom Schmelzpunkt 166° resultierten in geringer Menge goldgelbe Nadeln, die sich strahlenförmig gruppierten und nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 128° zeigten. Partheil fand hierfür den Schmelzpunkt bei 192°, Zinnius bei 128°.

Die Analysen dieses Salzes zeigten:

I. 0,4420 g des getrockneten Salzes gaben 0,1758 g = 39 · 78% Au.
II. 0,3112 g „ „ „ „ 0,1239 g = 39 · 80% Au.

Berechnet für:	Gefunden:	
$ClN(CH_3)_3C_3H_5 \cdot HOCl \cdot AuCl_3$	I.	II.
Au 40 · 02	39 · 78	39 · 80

Das aus dem Filtrat nach der Goldbestimmung hergestellte Platindoppelsalz krystallisierte in orangeroten, von unebenen Flächen begrenzten Krystallen, die scheinbar tetraëderförmig der Form nach aussahen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 189°. [Partheil fand dafür 225—226°. Zinnius 191°].

0,2713 g des getrockneten Platinsalzes gaben 0,0997 = 27,06 % Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$]ClN(CH_3)_3C_3H_5 \cdot HOCl]_2PtCl_4$	
Pt = 27·27	27,06

Gleichviel wie stark ich die Konzentration der unterchlorigen Säure wählte — von 2—8 % — erhielt ich, stets von dem Goldsalz, das bei 166° schmolz, überwiegend mehr als von dem anderen bei 128° schmelzenden. Der Grad der Konzentration scheint somit im Gegensatz zu der Behauptung von Zinnius kein entscheidender Faktor bei der Gewinnung der einen oder anderen der beiden isomeren Verbindungen zu sein. Die erstere wird von Zinnius als die normale, die zweite als die Isoverbindung angesehen und erhielt er bei der Reduktion derselben zwei verschiedene Werte. —

Ich unterzog zunächst das normale bei 166° schmelzende Monochloroxypropyl-Trimethylammoniumchlorid einer Reduktion mittels 3 % Natriumamalgam, nachdem ich zuvor das Gold mittels Schwefelwasserstoff hinausgeschafft und das Filtrat hiervon eingeengt hatte. Auf 3 g des Goldsalzes kamen dabei 150 g 3 % Natriumamalgam zur Verwendung. Letzteres wurde stets in kleinen Mengen eingetragen und die hierbei gebildete Natronlauge durch verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert.

Nach beendigter Reduktion filtrierte ich vom Quecksilber ab und dunstete das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Der hierbei restierende Rückstand wurde zur Befreiung von Kochsalz einige Male mit Alkohol aufgenommen und die alkoholischen Auszüge zur Trockne verdunstet. In wenig salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, zeigte der Rückstand auf Zusatz von Goldchlorid einen gelben Niederschlag, der

nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser in goldglänzenden Blättchen krystallisierte, die bei 193° schmolzen.

Eine hiervon ausgeführte Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0,295 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,127 g = 43,04 % Au.
II. 0,173 g „ „ 100° „ „ „ 0,075 g = 43,35 % Au.

Berechnet für:	Gefunden:	
$\left[ClN(CH_3)_3C_3H_5{<}^{OH}_{H}\right] \cdot AuCl_3$	I.	II.
Au 43,13	43,04	43,35

Platindoppelsalz: Aus einem Teil des Goldsalzes stellte ich in der üblichen Weise das Platinsalz dar. Dasselbe schied sich in gutausgebildeten, orangeroten Nädelchen aus, welche anfangs bei 232°, später nach mehrmaligem Umkrystallisieren, sowohl aus Alkohol, als auch aus Wasser, bei 252° schmolzen.

I. 0,2725 g des getrockneten Platinsalzes gaben 0,0820 g = 30,09 % Pt.
II. 0,2331 g „ „ „ „ 0,0702 g = 30,12 % Pt.

Berechnet für:	Gefunden:	
$\left[ClN(CH_3)_3C_3H_5{<}^{OH}_{H}\right]_2 PtCl_4$	I.	II
Pt 30,26	30,09	30,12

Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf Iso-Monochloroxypropyl-Trimmethylammoniumchlorid.

Um nun auch aus dem Iso-Monochloroxypropyl-Trimethylammoniumchlorid das entsprechende Homocholin zu erhalten, unterzog ich dasselbe einer Reduktion. 2 gr des bei 128° schmelzenden Golddoppelsalzes wurden in wenig Wasser gelöst und das Gold mittels Schwefelwasserstoff herausbefördert. Das Filtrat hiervon wurde auf dem Wasserbade mit Zink und verdünnter Schwefelsäure reduziert, das Reduktionsprodukt zur Trockne eingedunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten des alkohol. Auszuges nahm ich den Rückstand in wenig salzsäurehaltigem Wasser auf und setzte Goldchlorid dazu.

Golddoppelsalz: Auf Zusatz von Goldchlorid fiel das Golddoppelsalz direkt, amorph aus. Nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser schieden sich goldglänzende Blättchen aus, die bei 195—196° schmolzen. Eine hiervon ausgeführte Analyse ergab folgende Daten:

0,1500 g des getrockneten Salzes gaben 0,0649 = 43,26 % Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$\left[Cl \cdot N(CH_3)_3 \cdot C_3H_5{<}^{OH}_{H}\right] \cdot AuCl_3$	
Au 43,13	43,26

Das aus dem Filtrate nach der Goldbestimmung hergestellte Platinsalz schied sich in kleinen, scheinbar oktaëderförmigen Kryställchen aus, die sich bei 259° zersetzten.

Aus der Mutterlauge des bei 195—196° schmelzenden Goldsalzes schied sich eine krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 236° aus.

Eine Analyse hiervon ergab folgende Daten:

0,189 g des getrockneten Salzes gaben 0,0936 g = 49,54 % Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$[N \cdot (CH_3)_3 \cdot HCl]AuCl_3$	
Au 49,40	49,54

Aus diesen Ergebnissen ist zu ersehen, dass die Reduktion des Iso-Monochloroxypropyl-Trimmetylammoniumchlorid zu einem Teil zu einem Homocholinchlorid geführt hat, das von dem Reduktionsprodukt des normalen Monochloroxypropyl-Trimethylammoniumchlorid verschieden ist, zum andern Teil sich aber zersetzt hat unter Abspaltung von Trimethylamin.

Die Gold- und Platinsalze des hierbei gewonnenen Homocholins zeigen eine gewisse Übereinstimmung mit denjenigen, die Malengreau und Lebailly für das β-Homocholin erhalten haben (siehe oben).

Über die Ermittelung der Constitution der Homocholine.

Aus dem Vorhergegangenen ist zu ersehen, dass ich durch die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Allyl-Trimethylammoniumchlorid und nachfolgender Reduktion des hierbei gewonnenen Additionsproduktes zu höheren Homologen des Cholins gelangt bin. Es war nun weiter von chemischem und physiologischem Interesse die Stellung der Hydroxylgruppe im Molekül, der nach obiger Methode gewonnenen Homocholine zu ermitteln. Einen Anhalt hierfür glaubte ich am zweckmässigsten zunächst dadurch zu gewinnen, dass ich von solchen Propylenchlorhydrinen ausging, die ihrer Konstitution nach genau bekannt waren und dieselben dann durch Addition mit Trimethylamin zu Homocholinchloriden aufbaute.

Theoretisch möglich sind drei isomere Propylenchlorhydrine:

1) CH^2OH
CH_2
CH_2Cl
γ

2) CH_3
$CH(OH)$
CH_2Cl
β_1

3) CH_3
$CHCl$
CH_2OH
β_2

Diese Propylenchlorhydrine würden mit Trimethylamin drei isomere Homocholinchloride geben:

1) CH_2OH
CH_2
$CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$
γ

2) CH_3
$CH(OH)$
$CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$
β_1

3) CH_3
$CH \cdot N(CH_3)_3Cl$
CH_2OH
β_2

Eliminiert man die am Stickstoffatom befindlichen Chloratome und ersetzt sie durch je eine Hydroxylgruppe, so erhält man die entsprechenden Homocholine selbst:

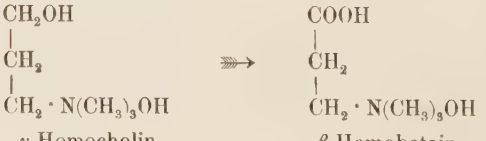
1) CH_2OH
CH_2
$CH_2 \cdot N(CH_3)_3OH$
γ

2) CH_3
$CHOH$
$CH_2 \cdot N(CH_3)_3OH$
β_1

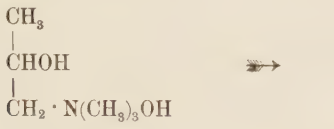
1) CH_3
$CH \cdot N(CH_3)_3OH$
CH_2OH
β_2

Es war weiter zu erwarten, dass die so gewonnenen Homocholine sich in ihren Platin- und Goldsalzen unterscheiden würden, so dass ein Vergleich mit den diesbezüglichen, durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Allyl- Trimethylamin gewonnen, Produkten für die Ermittelung der Konstitution der letzteren von Werth sein musste. Aus der Übereinstimmung der physikalischen Konstanten, wie Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeit, könnte man auf die chemische Identität der betreffenden Körper schliessen und so einen Anhaltspunkt für ihre Konstitution gewinnen. Einen weiteren Aufschluss über die Konstitution der Homocholine würde man auch dadurch erlangen, dass man dieselben einer Oxydation unterzöge. Letzteres Verfahren würde deshalb von besonderem Wert sein, da man bei der Synthese der Homocholine, wie aus der Litteratur zu ersehen ist, bisweilen die Erfahrung gemacht hat, dass, obschon man von Verbindungen bekannter Konstitution ausging, doch überraschender Weise zu einem anderen Homocholin gelangte, als es theoretisch zu erwarten war. Die Ursache dieser Erscheinung ist in den intramolekularen Umlagerungen, die sich aus nicht immer klar zu durchschauenden Gründen im Molekül der Homocholine vollziehen, zu suchen.

Eine Oxydation der betreffenden Homocholine müsste jedoch, vorausgesetzt, dass dabei nicht auch molekulare Umlagerungen eintraten, scharf differenzierte Oxydationsprodukte liefern, deren Charakterisierung durch Platinate und Aurate dann geeignet wäre, zu ermitteln, ob eine intramolekulare Umlagerung stattgefunden hat und welches Homocholin dabei gebildet war. Durch Oxydation des γ-Homocholins, einer Base, die die primäre Alkoholgruppe enthält, müsste man z. B. zum β-Homobetain gelangen:



Die Oxydation des β_1-Homocholins würde aller Wahrscheinlichkeit nach zu einem Keton führen, zum Trimethylaminoacetonhydroxyd



β_1-Homocholin — Acetonyltrimethylammoniumhydroxyd.

Zunächst sah ich mich nach einer Methode zur Darstellung der zwei β-Propylenchlorhydrine um. Ich wählte hierzu die Verfahren von Morley und Green[1]) und Oppenheim[2]).

Vorausgeschickt sei, dass die genannten Autoren die von ihnen dargestellten Propylenchlorhydrine bezüglich ihrer Konstitution studiert haben und dass die hierbei gewonnenen Resultate durch die präzisen Untersuchungen von Henry[3]) eine Bestätigung gefunden haben.

Henry gelangte bei der Oxydation der Propylenchlorhydrine zu verschiedenen Ergebnissen. Das bei 127—129° siedende Propylenchlorhydrin von Oppenheim lieferte bei der Oxydation Monochloraceton

$$CH_3CH(OH)CH_2Cl + O = CH_3COCH_2Cl + H_2O$$

β-Propylenchlorhydrin — Monochloraceton.

Nach der Methode von Morley und Green sollen nach Henry zwei isomere Propylenchlorhydrine gewonnen werden, und zwar eins, das bei 127—129° siedet und das mit dem Oppenheimschen identisch ist, und ein anderes in geringerer Menge vom Siedepunkt 132—133°, welches nach der Oxydation Monochlorpropionsäure liefert:

$$CH_3CHCl \cdot CH_2(OH) + 2O = CH_3CHCl \cdot COOH + H_2O$$

β_2-Propylenchlorhydrin — Monochlorpropionsäure.

1) Journal of the chem. soc. 47. 133.

2) A. Spl. 6, 367.

3) Rec. d. trad. chem. d. Pays-Bas 22, p. 319—348 und Bulletin 25, 389.

Das Verfahren von Morley und Green hätte zur Darstellung der beiden isomeren Propylenchlorhydrine ausgereicht. Ich bediente mich auch noch des Oppenheimschen Verfahrens, das nur die eine der beiden isomeren Verbindungen liefert, um dadurch eine Identifizierung mit der entsprechenden Verbindung des ersteren Verfahrens zu erzielen. Durch die Identifizierung würde man die beiden isomeren Propylenchlorhydrine ihrer Konstitution nach auseinanderhalten können.

Gemäss den Angaben von Morley und Green brachte ich 250 g Propylenglycol mit 500 g Schwefelchlorür (S_2Cl_2) in einem Rundkolben zusammen. Schon in der Kälte entwickeln sich Salzsäuredämpfe, deren Menge beim 5—6 stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade bedeutend zunahm. Die Flüssigkeit ist sodann von dem am Boden des Kolbens sich absetzenden Schwefelkuchen dekantiert, mit einer gesättigten Lösung von Pottasche gereinigt, mit ausgeglühter Pottasche getrocknet und schliesslich destilliert worden.

Beim Destillieren dieses Produktes beobachtete ich zunächst keinen konstanten Siedepunkt. Einige Tropfen gingen bereits zwischen 80—90° über, der grösste Teil destillierte zwischen 120° und 140° und der Rest erst gegen 160°, wobei eine Zersetzung eintrat. Das zwischen 120 und 140° übergegangene Destillat wurde hierauf einer mehrfachen Rektifikation unterworfen. Schliesslich gelang es mir ein Destillat vom konstanten Siedepunkt 127—129° und ein zweites in geringerer Menge von 133—135° zu gewinnen. (Henry fand hierfür den Siedepunkt bei 132—133°.) Der nach dieser Synthese vollzogene Reaktionsvorgang dürfte folgender sein:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ 2\,CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2\,S_2Cl_2 = 2\,C_3H_6HOCl + 2\,HCl + 3\,S + SO_2$$

Propylenchlorhydrin

Das bei 127—129° siedende Chlorhydrin wurde nun behufs weiterer Charakterisierung mit der molekularen Menge Trimethylamin [$N(CH_3)_3$] zum Zwecke der Addition im Bomben-

rohre eingeschlossen und mehrere Stunden im Dampfbade erhitzt. Nachdem das hierbei gewonnene Additionsprodukt durch Verdunsten in einer flachen Schale von dem nicht in Reaktion getretenen Trimethylamin befreit war, nahm ich das restierende Öl mit etwas Wasser auf und setzte zu einem Teil desselben einige Tropfen Platinchloridlösung. Es fiel sofort ein gelblich-brauner Niederschlag aus, der aus wenig salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurde. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich kleine orangerote Oktaëder aus. Sie wurden gesammelt und getrocknet; ihr Schmelzpunkt lag bei 248—250°.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Daten:

I. 0,3714 g des bei 100° getrockneten Platinsalzes gaben 0,11274 = 30,34 % Pt.
II. 0,2294 g „ „ 100° „ „ „ 0,0697 = 30,38 % Pt.

Berechnet für:	Gefunden:	
$[N(CH_3)_3C_3H_7OCl]_2PtCl_4$:	I.	II.
Pt 30,27	30,34	30,38.

Die Filtrate der Platinbestimmungen, welche mit Schwefelwasserstoff zur Ausführung gelangt waren, wurden nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes mit Goldchlorid versetzt. Erst nach einigem Stehen und Verdunsten der Flüssigkeit schied sich eine nahezu amorphe goldschimmernde Masse aus. Dieselbe ergab auch nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser nur ein krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop betrachtet, kleine Nadeln zeigte. Der Schmelzpunkt dieses Salzes lag bei 236°. Eine hiervon ausgeführte Analyse gab folgende Daten:

0,3424 g des bei 100° getrockneten Goldsalzes gaben 0,1485 = 43,37 % Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$N(CH_3)_3C_3H_7OCl \cdot AuCl_3$:	
Au 43,15	43,37.

Die Analyse kam auf direktem Wege durch Wägen und Glühen des Goldsalzes im Porzellantiegel zur Ausführung. Beim Verdunsten der Mutterlauge des Platinsalzes des Trimethylaminpropylenchlorhydrins schieden sich noch weitere

orangerote Oktaëder ab vom selben Schmelzpunkt (248—250°), aber neben diesen beobachtete ich auch andere, warzenförmige, orangerote Krystalle, von denen nach und nach noch mehr resultierten. Das Mengenverhältnis der ersteren Krystalle zu letzteren stand im Verhältnis von ca. 1 : 5. Diese letzteren warzenförmigen Krystalle zeigten nach dem Trocknen auch einen anderen Schmelzpunkt; derselbe lag bei 253—255°. Eine Analyse hiervon gab folgende Daten:

0,3328 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1012 g = 30,41% Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[N(CH_3)_3C_3H_7OCl]_2PtCl_4$:	
Pt 30,27	30,41.

Aus dem Filtrat dieser, mit Schwefelwasserstoff ausgeführten Bestimmung, stellte ich mittels Goldchloridlösung ein Golddoppelsalz her, das in Wasser leicht löslich zu sein schien, da es erst nach längerem Verdunsten und Aufbewahren im Exsikkator über Schwefelsäure in kleinen goldglänzenden Blättchen auskrystallisierte. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig salzsäurehaltigem Wasser sammelte ich dasselbe, trocknete es und bestimmte seinen Schmelzpunkt. Er lag bei 193°. Eine Analyse hiervon ergab nachstehende Resultate; dieselbe wurde direkt ausgeführt durch Glühen des Goldsalzes im Tiegel.

0,2133 g des getrockneten Salzes gaben 0,092 g = 43,14% Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$N(CH_3)_3C_3H_7OCl \cdot AuCl_3$:	
Au 43,15	43,14.

Derselben Behandlungsweise wie das Destillat (127—129°) unterzog ich auch das zweite, bei 133—135° siedende.

Nachdem ich letzteres mit Trimethylamin addiert hatte, stellte ich aus dem Reaktionsprodukte ebenfalls die Platin- und Goldsalze her. Zwei verschiedene Platinsalze wurden hierbei erhalten: oktaëderförmige, vom Schmelzpunkt 248—250° und warzenförmige vom Schmelzpunkt 253—255°, wobei erstere

vorherrschten. Wie vorhin erhielt ich auch hier aus dem Filtrat des Platinats vom Schmelzpunkt 248—250° ein Aurat vom Schmelzpunkt 236° und aus dem Filtrat des Platinats vom Schmelzpunkt 253—255° ein Aurat vom Schmelzpunkt 193°.

Zur Kontrolle wurden einige Analysen ausgeführt, die mit den früher ausgeführten Bestimmungen dieser Salze von gleichem Aussehen und Schmelzpunkt übereinstimmten und der Formel $[N(CH_3)_3C_3H_7OCl]_2PtCl_4$ und $N(CH_3)_3C_3H_7OCl \cdot AuCl_3$ entsprachen.

Platindoppelsalz:

0,3240 g gaben 0,0859 = 30,43% Pt.

Berechnet für: $[N(CH_3)_3C_3H_7OCl]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 30,27	30,43.

Golddoppelsalz:

0,2234 g gaben 0,0969 = 43,39% Au.

Berechnet für: $N(CH_3)_3C_3H_7OCl \cdot AuCl_3$:	Gefunden:
Au 43,15	43,39.

Die Untersuchungen zeigen also, dass aus jedem der beiden Destillate vom Siedepunkt (127—129°) und (133—135°) nach der Addition mit Trimethylamin zwei Platin- und Golddoppelsalze erhalten werden, nur in wechselndem Mengenverhältnis. Aus dem Destillat vom Siedepunkt (127—129°) wurden der Hauptmenge nach die warzenförmigen Krystalle des Platindoppelsalzes vom Schmelzpunkt (253—255°), aus dem vom Siedepunkt (133—135°) die oktaëderförmigen Krystalle des Platinsalzes vom Schmelzpunkt (248—250°) erhalten.

Dass aus jedem Destillate immer beide Platinsalze resultierten, ist wohl darauf zurückzuführen, dass bei dem geringen Unterschied im Siedepunkt beider die Trennung keine vollständige gewesen und in das eine Destillat etwas vom anderen hineingelangt ist.

Obwohl ich auf Grund der ihrer chemischen Konstitution nach bekannten Ausgangsmaterialien einen Anhaltspunkt für die Konstitution der von mir gewonnenen Homocholine hatte, unterwarf ich sie jedoch zur Kontrolle einer Oxydation. Es könnten auch diese Homocholine eine Umlagerung und damit eine Veränderung der Konstitution erfahren haben.

Zur Oxydation der Homocholine löste ich zunächst 2 g des warzenförmigen, bei 255° schmelzenden Salzes in wenig Wasser auf, entfernte das Platin mittels Schwefelwasserstoff und dunstete das Filtrat von Schwefelplatin etwas ein.

Dieses Filtrat versetzte ich alsdann mit einer heissen Silbersulfatlösung, bis alles Chlor als Chlorsilber ausgefällt war. Nachdem das überschüssige Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt und der Schwefelwasserstoff durch Verdunsten vertrieben war, unterzog ich das Filtrat hiervon in der Weise einer Oxydation, dass ich unter Kühlung sukzessive Baryumpermanganatlösung (1 : 100) hinzufliessen liess, bis nach $1^1/_2$ Stunden ungefähr keine Entfärbung eintrat. Vom ausgeschiedenen Baryumsulfat und Braunstein wurde abfiltriert und das Filtrat mit Goldchlorid versetzt. Es resultierten lange, goldglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Eine von diesen Nadeln mittels Schwefelwasserstoff ausgeführte Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,3190 g des getrockneten Salzes ergab 0,1390 g = 43,57 % Au.
II. 0,4556 g „ „ „ „ 0,1980 g = 43,46 % Au.

Berechnet für:	Gefunden:	
$N(CH_3)_3CH_2COCH_3 \cdot AuCl_3$:	I.	II.
Cl		
Au 43,34	43,57	43,46.

Aus dem Filtrat der Goldbestimmung wurde das entsprechende Platindoppelsalz hergestellt. Auf Zusatz von Platinchloridlösung resultierten nach längerem Verdunsten der Flüssigkeit im Exsikkator über Schwefelsäure und Ätzkalk kleine, orangerote, wohlausgebildete Prismen. Dieselben

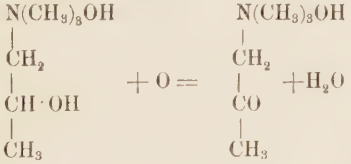
zeigten anfangs einen Schmelzpunkt von 212—214°. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig salzsäurehaltigem Wasser ging der Schmelzpunkt auf 224° hinauf. Die Analyse hiervon gibt folgendes an:

0,2472 g der getrockneten Substanz ergaben 0,0750 g = 30,35% Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[N(CH_3)_3CH_2COCH_3]_2PtCl_4$:	
Pt 30,46	30,35.

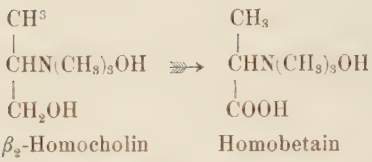
Die Analysenresultate sowie die Eigenschaften des Oxydationsproduktes weisen auf die Existens eines Acetonyl-Trimethylammoniumchlorids hin, weil der Schmelzpunkt und die Krystallform der von mir dargestellten Gold- und Platinsalze mit denjenigen übereinstimmen die Nicmilowicz und Zinnius für das Acetonyl-Trimethylammoniumchlorid gefunden haben. Daraus kann man zurückschliessen, dass wir es in dem bei 253—255° schmelzenden Platinat mit dem β_1-Homocholin zu tun haben.

Folgende Gleichung mag den Oxydationsverlauf des β_1-Homocholins zu Acetonyl-Trimethylammoniumchlorid illustrieren:



Auch die andere, isomere Verbindung, deren Platinsalz bei 248—250° schmolz und in Oktaëdern krystallisierte, wurde in genau derselben Weise einer Oxydation mittels Baryumpermanganatlösung unterworfen, wie es bei der Oxydation des β_1-Homocholinplatinats vom Schmelzpunkt 253—255° der Fall war.

Man hätte hierbei eigentlich erwarten sollen, ein Homobetain zu erhalten, das sich vom β_2-Homocholin ableitet.



β_2-Homocholin Homobetain

Indessen traf diese Erwartung nicht zu. Auf Zusatz von Platin- und Goldchlorid erhielt ich dieselben Produkte, wie bei der Oxydation des vorhergehenden β_1-Homocholins: ein in Prismen krystallisierendes Platinsalz vom Schmelzpunkt 224° und ein in langen Nadeln sich abscheidendes Goldsalz vom Schmelzpunkt 140°. Die Analysen dieser Doppelsalze bestätigen diese Übereinstimmung zwischen den Oxydationsprodukten.

0,2249 g des getrockneten Goldsalzes gaben 0,0976 = 43,40 % Au.

Berechnet für: $ClN(CH_3)_3CH_2COCH_3 \cdot AuCl_3$	Gefunden:
Au 43,34	43,40

0,2013 g des Platinsalzes gaben 0,0616 = 30,62 %

Berechnet für: $[N(CH_3)_3C_3H_5OCl]_2PtCl_4$	Gefunden:
Pt 30,45	30,62

Die beiden isomeren Homocholine haben nach der Oxydation ein und dasselbe Oxydationsprodukt geliefert. Es hat sich bei dem einen von beiden bei dem Oxydatiosvorgange oder vielleicht an einer anderen Stelle eine molekulare Umlagerung vollzogen, anders wäre diese Erscheinung nicht zu verstehen.

Gemäss den Oppenheimschen Angaben verfuhr ich folgendermassen. Reines Chlorallyl wurde mit der doppelten der theoretisch erforderlichen Menge frisch destillierter Schwefelsäure zusammengetan und 24 Stunden stehen gelassen. Das Gemisch färbte sich nach und nach braun, ohne dabei Gase zu entwickeln. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmte ich das Gemisch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade.

Das Reaktionsprodukt destillierte ich hierauf mit der zehnfachen Menge Wasser. Hierbei erhielt ich ohne Entwickelung von schwefeliger Säure ein Destillat, das durch Auflösen von kohlensaurem Kalium in Wasser und eine leichtere Flüssigkeit getrennt werden konnte. Die letztere ging nach dem Trocknen mit ausgeglühter Pottasche zwischen 120 und 130° über und erst nach wiederholtem Rektificieren, wobei sich gewisse Anteile zersetzten, gelang es mir ein Destillat vom Siedepunkt (127—129°) zu erhalten.

Dieses so gewonnene Propylenchlorhydrin ist in gleicher Weise wie die aus Propylenglycol dargestellten Chlorhydrine (s. oben) mit Trimethylamin addiert und das hierbei gebildete Reaktionsprodukt in ein Platin-, bezw. Golddoppelsalz verwandelt worden. Es resultierte, wie auch zu erwarten war, nur die eine Art von Doppelsalzen:

Platindoppelsalz vom Schmelzpunkt (253—255°) und warzenförmigem, orangerotem Aussehen und Goldsalz vom Schmelzpunkt 193°. Die hiervon ausgeführten Analysen lieferten folgende Resultate:

0,3240 g des getrockneten Platinsalzes gaben 0,0859 = 30,43% Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[N(CH_3)_3C_3H_7OCl]_2PtCl_4$	
Pt = 30,27	30,43

0,2234 g des getrockneten Goldsalzes gaben 0,0969 = 43,39% Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$N(CH_3)_3C_3H_7OCl \cdot AuCl_3$	
Au 43,15	43,39

Nachdem das Platin und Gold aus diesen Verbindungen hinausgeschafft worden war, wurden die Filtrate von beiden zusammengetan und einer Oxydation mit Baryumpermanganat unterworfen, und zwar unter genau denselben Bedingungen wie vorhin (s. oben). Das Platinsalz des Oxydationsproduktes, das in kleinen, orangeroten Prismen krystallisierte, die in Wasser leicht löslich waren, schmolz bei 224°, während das

entsprechende Goldsalz in langen gelben Nadeln krystallisierte und bei 140° schmolz.

Die Analysen dieser Salze lieferten folgende Daten:

0,2553 g des getrockneten Platinsalzes gaben 0,0770 = 30,18 % Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[N(CH_3)_3C_3H_5OCl]_2PtCl_4$	
Pt 30,46	30,18

0,2403 g des getrockneten Goldsatzes gaben 0,1045 = 43,49 % Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$N(CH_3)_3C_3H_5OCl \cdot AuCl_3$	
Au 43,34	43,49

Das nach der Oppenheimschen Darstellungsweise erzielte Propylenchlorhydrin ist somit identisch mit der einen der isomeren Verbindungen, die nach dem Verfahren von Morley und Green resultierten.

Meine Untersuchungen über Homocholine haben demnach zweifellos das β_1-Homocholin ergeben. Ob das β_2-Homocholin in dem bei 248—250° schmelzenden Platinsalze vorgelegen hat, ist auf Grund des Oxydationsproduktes hiervon, das sich als identisch mit dem aus β_1-Homocholin gewonnenen erwies, zweifelhaft. Möglich ist es, dass die Identität in den Oxydationsprodukten beider β_1, β_2-Homocholine auch auf eine intramolekulare Umlagerung, die bei der Oxydation des β_2-Homocholins stattgefunden hat, zurückzuführen ist.

Das β_1-Homocholin hat ein Goldsalz vom Schmelzpunkte 193° (Blättchen) und ein Platinsalz (Nadeln, radial zu Warzen geformt) vom Schmelzpunkte 253—255° ergeben. Nun habe ich aber früher bei der Reduktion des Monochloroxypropyl-Trimethylammoniumchlorid ein Homocholin erhalten, dessen Goldsalz ebenfalls bei 193° schmolz und gleiches Aussehen zeigt (Blättchen), während das Platinsalz zwar den nämlichen Schmelzpunkt 253—255° liefert, im Aussehen jedoch eine kleine Differenz beobachten lässt (Nadeln). Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass diesem letzteren Homocholin auch die β_1-Formel zukommt.

Nach diesen Beobachtungen ist es nicht verständlich, dass das von E. Berlin gewonnene β_1-Homocholin verschieden von dem von mir nach zwei verschiedenen Methoden dargestellte ist.

Das Berlinsche Goldsalz für β_1-Homocholin soll bei 163° schmelzen, während dem von mir dargestellten β_1-Homocholinaurat der Schmelzpunkt 193° zukommt. Die Oxydationsversuche haben in beiden Fällen sowohl bei E. Berlin, als auch bei mir zu Resultaten geführt, die veranlassen, den beiden Homocholinauraten vom Schmelzpunkt 163° und 193° die gleiche Konstitution zuzuschreiben. Zwar sind die Oxydationsprodukte für die Homocholine verschieden, aber die Verschiedenheit ist keine wesentliche, sondern nur eine graduelle, die durch die verschiedene Stärke der jeweiligen Oxydation bewirkt worden ist.

Übereinstimmender mit meinen Resultaten sind, in einigen Punkten, diejenigen von Malengreau und Lebailly, insofern als sie von gleichen Ausgangsmaterialien ausgehend bei der Synthese zu einem β_1-Homocholin gelangen, das dem von mir erhaltenen sehr nahe kommt. Letztere fanden den Schmelzpunkt für das Goldsalz des β_1-Homocholins bei 195 bis 196° (Korr.) und für das Platinsalz desselben 248° (Korr.).

Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Neurinbromid.
(Trimethylaminäthylidenbromid.)

Es kommen bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Neurinbromid logischer Weise zwei Möglichkeiten in Betracht, indem einmal das Halogenatom in die α-Stellung eintritt und so das Trimethylaminäthylidenbromid entsteht, zum anderen das Halogenatom in die β-Stellung eintritt und hierdurch die damit isomere Äthylenverbindung gebildet wird. Die Untersuchungen Bodes[1]) haben gezeigt, daß im Trimethylamin

1) Annalen der Chemie Bd. 267 S. 271.

Äthylenbromid durch Behandeln desselben in der Wärme mit Silbernitrat beide Bromatome, sowohl das am Stickstoff, als auch das am Kohlenstoff gebundene, eliminiert und durch Hydroxylgruppen ersetzt werden, so daß Cholin gebildet wird.

Liesse sich nun des Trimethylamin-Äthylidenbromid auf obige Weise herstellen, so könnte man vielleicht auch hier durch Behandeln mit Silbernitrat, unter geeigneten Umständen, die beiden Bromatome eliminieren, sie durch Hydroxylgruppen ersetzen und auf diese Weise zu einem Isocholin gelangen.

I. $(CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ — $(CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$

Trimethylaminäthylenbromid — Cholin

II. $(CH_3)_3N \cdot CHBr \cdot CH_3$ — $(CH_3)_3N \cdot CH \cdot OH \cdot CH_3$

Trimethylaminäthylidenbromid — Isocholin

Die Erforschung dieser neuen Verbindung hatte sich Zinnius[1]) zum Ziele gesetzt und gibt derselbe in seiner Dissertation an, sie auch, wenn auch nur in bescheidenen Mengen erhalten zu haben.

Ich unterzog die Darstellung des Isocholins auf dem von Zinnius gewählten Wege einer Kontrolle, um für den Fall einer Bestätigung, die neue Verbindung in größeren Quantitäten darzustellen und sie näher zu charakterisieren. Zunächst handelt es sich darum das Trimethylaminäthylidenbromid zu gewinnen, um dieses dann durch Behandeln mit Silbernitrat in der Wärme, in das Isocholin überzuführen.

Darstellung des Neurinbromids.

Bei dem Studium der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Neurinbromid versuchte ich das dazu erforderliche Neurinbromid oder Vinyl-Trimethylammoniumbromid in einer ein-

1) Inaugural-Dissert. Marburg 1910.

facheren Weise als es Bode[1]) und Zinnius[2]) getan haben herzustellen. — Bode verfuhr in der Weise, daß er eine wässerige Lösung von Thrimethylaminäthylenbromid mit frisch bereitetem Silberoxyd umsetzte und die so gewonnene freie Base, das Neurin, dann mit Bromwasserstoffsäure sättigte. — Zinnius versetzte ein Molekül Trimethylaminäthylenbromid in alkoholischer Lösung mit zwei Molekülen Kaliumhydroxyd, gelöst in Alkohol, und erwärmte das Gemisch gelinde auf dem Wasserbade. Das hierbei abgeschiedene Bromkalium wurde abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der verbliebene Rückstand wurde hierauf mehrmals mit Alkohol aufgenommen, um so alles Bromkalium möglichst vollständig abzuscheiden. — Mein Verfahren bestand in Folgendem. Ich ließ auf eine molekulare Gewichtsmenge Trimethylamin-Äthylenbromid in wässeriger Lösung einen Überschuss einer molekularen Gewichtsmenge Baryumhydroxyd einwirken, erhitzte dieses Gemisch unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade 3 Stunden und filtrierte von dem, in geringer Menge gebildeten, Baryumkarbonat ab. Das noch in Lösung befindliche Baryum wurde alsdann mittels Schwefelsäure ausgefällt und als Baryumsulfat abfiltriert. Das Filtrat hiervon wurde eingedunstet, wobei sich, nach einigem Stehen im Exsikkator, große tafelförmige Krystalle ausschieden, die hygroskopischer Natur waren. Eine Probe von diesen Krystallen wurde zwischen Tonplatten gepreßt, in ein zuvor gewogenes Wägegläschen getan und im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Eine durch Fällung mit Silbernitrat in der Kälte ausgeführte Brombestimmung hiervon ergab folgende Daten:

0,426 g gaben 0,4802 g AgBr = 0,20435 = 47,97 % Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$BrN(CH_3)_3C_2H_3$	
Br 48,17 %	47,97 %

1) Annalen der Chemie Bd. 267 S. 247.
2) Inaugural-Dissertation Marburg 1910.

Die Brombestimmung zeigt, dass die tafelförmigen Krystalle das gesuchte Neurinbromid sind. Einen Teil der tafelförmigen Krystalle löste ich in wenig Wasser, setzte sie mit Chlorsilber um, filtrierte vom gebildeten Bromsilber ab und stellte aus dem Filtrat hiervon, mittels Goldchlorid, ein Golddoppelsalz her. Es resultierten gelbe, nadelförmige Krystalle, die in Wasser leicht löslich waren und bei 235° schmolzen.

Eine ausgeführte Analyse hiervon ergab folgende Daten:

0,231 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1067 = 46,20% Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$ClN(CH_3)_3C_3H_2 \cdot AuCl_3$	
Au 46.40	46,20

Platindoppelsalz. Aus einem Teil obigen Goldsalzes fällte ich durch Schwefelwasserstoff das Gold aus und führte es nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs ins Platinsalz über. Es resultierten nach einiger Zeit kleine orangerote Krystalle, die bei 213° schmolzen.

Eine Analyse hiervon ergab folgende Daten:

0,2624 g des bei 100° getrocknetes Salzes gaben 0,08756 g = 33,37% Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[ClN(CH_3)_3C_2H_3]_2PtCl_4$	
Pt 33,60	33,37

Aus diesen Daten geht hervor, dass mittels Baryumhydroxyd aus Trimethylaminäthylenbromid in der Tat sich Neurinbromid gewinnen läßt und wie mir scheint in der einfachsten Weise. Der Prozess, der sich hierbei abspielt dürfte folgender sein:

$$2BrN(CH_3)_3C_2H_4Br + Ba(OH)_2 = BaBr_2 + 2H_2O + 2BrN(CH_3)_3CH = CH_3.$$

Gewinnung des Trimethylaminaethylidenbromids.

Gemäss den Angaben von Zinnius löste ich Neurinbromid in wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure, tat diese Lösung in ein Bombenrohr und sättigte dieselbe bei 0° mit Bromwasserstoffgas. Die zugeschmolzene Bombenröhre ward

7 Stunden lang auf 165—170° erhitzt. Das dunkelgefärbte und zersetzte organische Massen enthaltende Reaktionsprodukt wurde alsdann auf dem Wasserbade zur Trockene eingedunstet, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und vom ungelöst gebliebenen Teil abfiltriert. Der ungelöste Teil bestand aus einer verkohlten Masse und kleinen nadelförmigen Kryställchen. Letztere lösten sich leicht in Wasser und konnten so vom übrigen Teil getrennt werden. Beim Eindunsten der wässerigen Lösung zur Trockene und Aufnehmen mit Alkohol konnten die nadelförmigen Kryställchen wieder gewonnen werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren derselben aus heissem Alkohol erhielt ich sie rein. Ihr Schmelzpunkt lag bei 231 bis 232°. Wir haben es daher hier mit Trimethylamin-Aethylenbromid zu tun, welches bei 232° schmilzt. Das ursprüngliche Filtrat wurde nochmals eingedunstet und mit Alkohol aufgenommen. Dabei erhielt ich abermals Krystalle vom Schmelzpunkt 231—232°. Das Filtrat von diesen Krystallen wurde etwas eingedunstet und in den Exsikkator gestellt. Nach Verlauf von mehreren Stunden resultierten gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle, die an der Luft etwas unbeständig waren und deren Schmelzpunkt sich daher nach dem Trocknen nur annähernd ermitteln liess. Ich fand den Schmelzpunkt dieser Krystalle bei 131—133°. Sie sind von Zinnius nicht beobachtet worden.

Eine durch Fällung mit Silbernitrat in der Kälte ausgeführte Brombestimmung hiervon ergab folgende Daten: 0,2458 g der Substanz gaben 0,3656 g AgBr = 63,30 % Br

Das Filtrat nach der Brombestimmung zeigte nachdem ich es einige Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzte eine weitere Abscheidung von Bromsilber, im Betrage von 1,80 % Br

Berechnet für:	Gefunden:
$BrN \cdot (CH_3)_3C_2H_4 \cdot Br$	
Br 64,78	63,30
	1,80
	65,10

Aus diesen Daten und auf Grund der von dem Trimethylamin-Aethylenbromid abweichenden Eigenschaften — Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeit in Alkohol, Unbeständigkeit an der Luft und besonders das Verhalten gegen Silbernitrat, wobei in der Kälte nur das am Stickstoffatom gebundene Brom vollständig, während das am Kohlenstoffatom befindliche nur zum Teil eliminiert wurde — dürfte die Annahme wohl gerechtfertigt sein, dass es sich, bei der bei 131—133° schmelzenden Verbindung $BrN(CH_3)_3C_2H_4Br$, um das mit dem Trimethylaminaethylenbromid isomere Trimethylaminaethylidenbromid handelt.

Aus dem Filtrat nach der Brombestimmung wurde ein Goldsalz hergestellt. Nach längerem Stehen im Exikkator krystallisierten goldgelbe, nadelförmige Krystalle aus vom Schmelzpunkt 193°.

Eine von diesem Goldsalz ausgeführte Analyse mittels Schwefelwasserstoff ergab folgende Daten:

0,2493 g des bei 100° getrocknet. Golddoppelsalzes gaben 0,1274 = 50,70% Au

Berechnet für:	Gefunden:
$[NH \cdot (CH_3)_2 \cdot HCl]AuCl_3$	
Cl 51,20	50,70

Die aus dem Filtrat der Goldbestimmung ausgeführte Chlorbestimmung ergab:

0,3655 AgCl = 0,09037 = 36,25% Cl

Berechnet für:	Gefunden:
$[NH \cdot (CH_3)_2 \cdot HCl] \cdot AuCl_3$	
Cl 36,86	36,25

Die Analysenresultate entsprechen zwar nicht den genau der Formel eines Dimethylamin-Goldsalzes. Das bei 193° schmelzende Goldsalz selbst zeigt im Aussehen und Schmelzpunkt eine vollständige Übereinstimmung mit demjenigen, das bei der gleichen Reaktion von Zinnius erhalten worden ist. Das von ihm unter obigen Versuchsbedingungen gewonnene Dimethylamin-Goldsalz schmolz bei 192—193° und krystallisierte in goldglänzenden Nadeln, während dem eigentlichen

Goldsalz des Dimethylamins der Schmelzpunkt 202° zukommt. Meine Erwartung hierbei das Golddoppelsalz der durch die Brombestimmung angezeigten iso-Verbindung zu gewinnen, ist, wie aus den obigen Analysenresultaten zu ersehen ist, getäuscht worden. Es hat offenbar eine Zersetzung stattgefunden unter Abspaltung eines salzsauren Dimethylamins. Ob die Zersetzung durch die Einwirkung des Silbernitrats auf dieselbe bei der Brombestimmung verursacht worden ist, lässt sich von vornherein nicht entscheiden. Daher stellte ich einen zweiten Versuch an, indem ich nunmehr direkt die bei 133° schmelzenden Krystalle, nach zuvorigem Umsetzen mit Silberchlorid, in das Golddoppelsalz überführte. Es resultierten kleine, warzenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 181°.

Eine ausgeführte Analyse hiervon ergab folgende Daten:

0,2575 g des bei 100° getrockneten Goldsalzes gaben 0,1256 = 48,78% Au

Berechnet für:	Gefunden:
$[N(CH_3)_3 \cdot HCl]AuCl_3$	
Au 49,40	48,78

Die aus dem Filtrat der Goldbestimmung ausgeführte Chlorbestimmung ergab:

0,4249 g AgCl = 40,80%

Berechnet für:	Gefunden:
$[N(CH_3)_3HCl]AuCl_3$	
Cl 40,70	40,80

Obwohl die so erhaltenen Daten der Analyse zur Annahme berechtigen, dass wir es in dem bei 181° schmelzende Goldsalz mit salzsaurem Trimethylamin zu tun haben, so differiert die Krystallform und der Schmelzpunkt stark mit dem Goldsalz des salzsauren Trimethylamins, das von Zinnius erhalten worden ist. Er fand hierfür ein in gelben Nadeln krystallisierendes und bei 239–240° schmelzendes Goldsalz. Welche Formel dem von mir gefundenen Goldsalz zukommt, bleibt zweifelhaft. Jedenfalls haben wir es hier nicht mit der gesuchten Iso-Verbindung zu tun, sondern bloss mit ihrem Zersetzungsprodukt. Hieraus kann man folgern, dass die Iso-

Verbindung selbst zersetzlicher Natur ist. Damit stimmt auch die Beobachtung überein, dass das Golddoppelsalz letzterer Verbindung fortwährend metallisches Gold aus seiner wässerigen Lösung ausschied. Auch die ursprüngliche Mutterlauge gab nach dem Entfernen der bei 133° schmelzenden Krystalle nicht das gewünschte Resultat.

Die Mutterlauge wurde in wenig Wasser aufgenommen mit Silberchlorid umgesetzt und aus dem Filtrat des hierbei gebildeten Bromsilbers die Platin- und Golddoppelsalze hergestellt.

Golddoppelsalz. Auf Zusatz von Goldchlorid fiel ein gelber Niederschlag aus. Derselbe wurde in der Mutterlauge auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure umkrystallisiert und ergab lange, goldglänzende Nadeln, die bei 235° schmolzen. Die Analyse ergab:

0,216 g des Golddoppelsalzes gaben 0,100 = 46,30% Au

Berechnet für:	Gefunden:
$[ClN(CH_3)_3C_2H_3]AuCl_3$	
Au 46,38	46,30

Platindoppelsalz. $[Cl \cdot N \cdot (CH_3)_3C_2H_3]_2PtCl_4$, bildet oktaëdrische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle, welche bei 213° schmelzen.

0,238 g gaben 0,0795 Pt = 33,43%

Berechnet für:	Gefunden:
Pt 33,60	33,43

Es lag in der Mutterlauge das Vinyl-Trimethylammoniumbromid vor.

Wenn es auch keinem Zweifel unterliegt, dass bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Neurinbromid eine mit Trimethylaminaethylenbromid isomere Verbindung gebildet wird, so scheint dieselbe doch sehr leicht zersetzlicher Natur zu sein, so dass nur unter Einhalt bestimmter Versuchsbedingungen daraus ein Isocholin gebildet wird, was mir leider nicht gelungen war.

Vorstehende Arbeit führte ich im Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. E. Schmidt

aus, dem ich für das mir im reichsten Masse bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Lebenslauf.

Ich, Alfred David Seeberg, wurde am 8. August 1886 zu Riga, Gouvernement Livland in Russland, als Sohn des Kaufmanns Carl H. Seeberg geboren. Ich bin evangelisch und russischer Staatsangehörigkeit. Den ersten Unterricht erhielt ich in einer Privatvorbereitungsschule zu Riga. Daraufhin besuchte ich ein Jahr das Rigasche Nikolai-Gymnasium und trat dann in die Kommerzschule von N. N. Mironoff über, eine Schule, die gleichberechtigt mit den Oberrealschulen ist. Am 1. Juni 1905 bestand ich dortselbst die Reifeprüfung. Vom Herbst 1905 bis zum Januar 1907 studierte ich am Riga'schen Polytechnikum, zuerst die Kommerzwissenschaften und hernach Chemie. Durch den Ausbruch der Revolution in Russland sah ich mich genötigt, mein Studium in Deutschland fortzusetzen. Im Sommersemester 1907 liess ich mich in der philosophischen Fakultät zu Jena immatrikulieren, studierte dort 5 Semester lang Chemie und bestand das Verbandsexamen. Im Wintersemester 1909/10 setzte ich das Studium der Chemie in Königsberg fort, woselbst ich mit organischen Präparaten beschäftigt war. Vom Sommersemester 1910 bis zum Wintersemester 1911/12 einschliesslich war ich im Pharm.-Chem.-Institut zu Marburg an der Ausführung der Doktorarbeit tätig und bestand am 14. Februar 1912 das Rigorosum. Seitdem bin ich bestrebt, in der Heimat das Staatsexamen zu machen.

Während meines Studiums besuchte ich bei folgenden Herren Dozenten Vorlesungen oder praktische Übungen: 1. Knorr, Wolff, Winkelmann, Linck, Eucken, Liebmann, Haeckel, Vongerichten, Detmer, Immendorff, Graef, Marck, Reich, (in Jena); 2. Klinger, Benrat (in Königsberg); 3. E. Schmidt, Richarz, Bauer, Schwantke, Natorp (in Marburg).